

**SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL**

**Patent number:** JP3229241  
**Publication date:** 1991-10-11  
**Inventor:** ISHIGURO SEIJI; SHISHIDO TADAO; MEGURO KANJI  
**Applicant:** FUJI PHOTO FILM CO LTD  
**Classification:**  
- **International:** **G03C1/34; G03C1/34;** (IPC1-7): G03C1/34  
- **European:**  
**Application number:** JP19900024227 19900202  
**Priority number(s):** JP19900024227 19900202

**Report a data error here**

**Abstract of JP3229241**

**PURPOSE:**To maintain stable photographic characteristics during preservation with lapse of time by incorporating at least one of specified compds. into silver halide emulsion layers or other hydrophilic colloidal layers. **CONSTITUTION:**At least one kind of the compds. expressed by formula I are incorporated into the photosensitive material. In the formula I, R<1> denotes an alkyl group and aryl group which may be respectively substd. R<2>, R<3>, R<4>, R<5> respectively independently denote a hydrogen atom, halogen atom, hydroxyl group, and an alkyl group, alkoxy group, amino group, etc., which may be respectively substd. and a carboxylic acid group, sulfonic acid group, and the esters and salts thereof; R<2> and R<3>, R<3> and R<4>, R<4> and R<5> may form 5- and 6-membered rings by bonding to each other. The photosensitive material withstands the long-term preservation without adversely affecting the other photographic performances in this way.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-229241

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)10月11日

G 03 C 1/34

7915-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全16頁)

⑥ 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

⑦ 特 願 平2-24227

⑦ 出 願 平2(1990)2月2日

⑦ 発 明 者 石 黒 省 二 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会  
社内⑦ 発 明 者 穴 戸 忠 夫 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会  
社内

⑦ 発 明 者 目 黒 寛 司 兵庫県西宮市門戸荘2-21

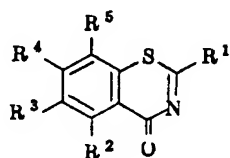
⑦ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地  
会社

## 明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有し、かつ、該ハロゲン化銀乳剤層中またはその他の親水性コロイド層中に、下記一般式〔I〕で表わされる化合物の少なくとも1つを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。



一般式〔I〕

R<sup>1</sup> は各々置換されていてもよいアルキル基、アリール基を表わし、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、水酸基、各々置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アシルアミド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルフアモイル基及びカルボン酸基、スルホン酸基とそれらのエステル及

び塩を表わし、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>、R<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>は互に結合して5員、6員の環を形成してもよい。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料に関するものであり、更に詳しくは保存性の改良されたハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

(従来の技術)

感光性ハロゲン化銀写真感光材料は、露光されなくとも現像を誘発する核が生成しカブリを生ずる傾向があり、特に経時保存中にカブリの発生によつて感度の減少、あるいは階調の劣化などを招く場合が極めて多い。

かかる現象を改良する目的で、従来より多くの化合物が提案されており、例えば4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラアザインデンあるいは1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールなどのメルカプト基を有するヘテロ環化合物が広く知られている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、これらの化合物は、感光材料の経時保存時におけるカブリ抑制が必ずしも充分でなく、効果を期待して多量に使用すると感度低下及び階調の軟化を来す結果となる。

またこの種の安定剤を多量に用いると増感色素の脱着に伴う分光感度の減少さらには、隣接する感光層への拡散の結果として、望ましからぬ不利な変化を招くなどの致命的欠陥をこうむることがある。

このように他の写真性能に悪影響を及ぼすことなくハロゲン化銀写真感光材料の長期の保存に耐えるカブリ防止剤の開発が強く要望されていた。

本発明は上述した実情を鑑みて達成されたものであつて、その第1の目的は、ハロゲン化銀写真感光材料(以後感光材料と略称する)の経時保存中において安定した写真特性も維持できるようなカブリ防止剤即ち安定剤を含有した感光材料を提供することにある。

本発明の第2の目的は、感光材料に多量に用い

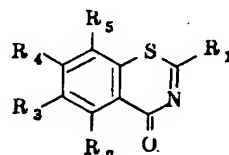
ニシル基、m-アセチルアミノフェニル基など)であり、特に好ましいのは置換又は去置換のアリール基である。

$R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、各々置換されていてもよいアルキル基(例えばメチル基、エチル基、トリフロロメチル基、2-ヒドロキシエチル基、n-ペンチル基など)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基など)、アミノ基(例えばヒドロキシアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基など)、アシルアミノ基(例えばアセタミド基、ベンツアミノ基など)、スルホンアミノ基(例えばメタンスルホンアミノ基、ベンゼンスルホンアミノ基など)、カルバモイル基(例えばカルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基など)、スルファモイル基(例えばスルファモイル基、N-メチルスルファモイル基、N-フェニルスルファモイル基など)およびカルボキシル基、スルホン酸基とそれらのエステル及び塩

でも減感性の少ないカブリ抑制性が得られ、且つ分光感度を阻害することがないカブリ防止剤を含有した感光材料を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

上述の目的を下記一般式(I)で表わされる化合物を少なくとも1つ以上を含有することを特徴とする感光材料により達成される。



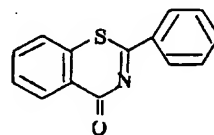
一般式(I)

$R_1$ は各々置換されていてもよいアルキル基(例えばメチル基、エチル基、トリフロロメチル基、2-ヒドロキシエチル基、n-ペンチル基、ベンジル基、p-isopropylベンジル基、o-クロロベンジル基など)、置換されていてもよいアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基、p-シアノフェニル基、p-メトキシカルボニルフェニル基、p-カルボキシフェニル基、m-ア

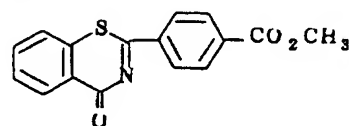
セチル基、m-アセチルアミノフェニル基など)を被らし、 $R_2$ と $R_3$ 、 $R_3$ と $R_4$ 、 $R_4$ と $R_5$ は互に結合して5員、6員の環を形成してもよい。

次に本発明で用いられる化合物の具体例を列挙するが本発明の範囲はこれらの具体例に限定されるものではない。

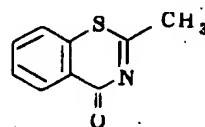
例示化合物-1



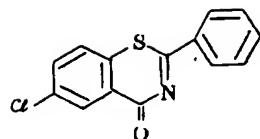
例示化合物-2



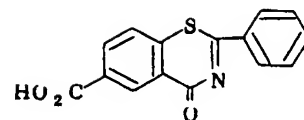
例示化合物-3



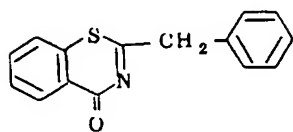
例示化合物-4



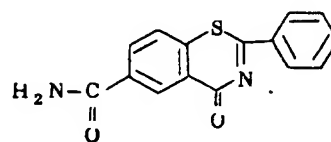
例示化合物-8



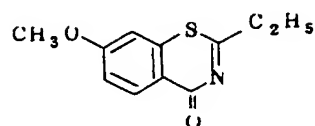
例示化合物-5



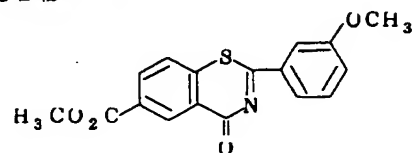
例示化合物-9



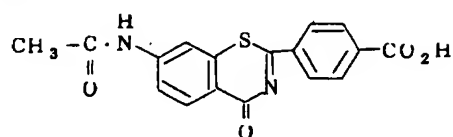
例示化合物-6



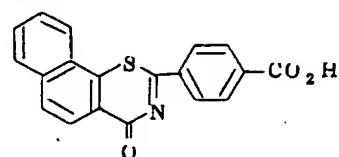
例示化合物-10



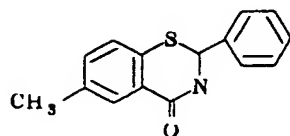
例示化合物-7



例示化合物-11

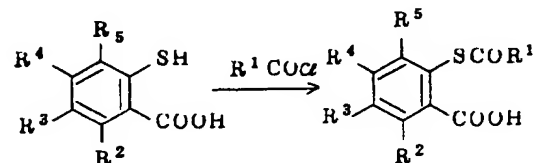


例示化合物-12



本発明の化合物2-置換-1,3-ベンゾチアジン-4-オン(1)は、例えば、ケミツシエ・ベリヒテ。(Chem. Ber.)//8巻、4632頁(1955年)、シンセシス(Synthesis)、1981年、8/7頁に記載の2-置換-1,3-ベンゾチアジン-4-オンの合成方法に準じ、下記の反応式により行うことができる。

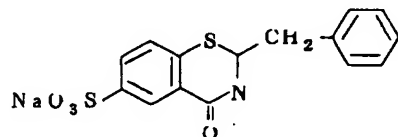
例示化合物-13



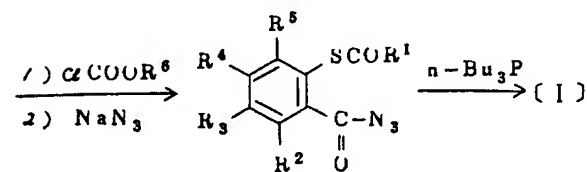
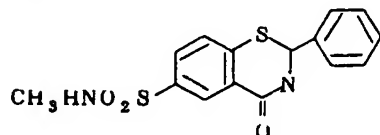
(II)

(III)

例示化合物-14



例示化合物-15



(IV)

〔式中R<sup>6</sup>は低級アルキル基を、他の記号は前記と同意義を示す〕

本発明の化合物は製造工程において感光材料中、特に乳剤層又はその他の親水性コロイド層中に混入しておくことが望ましい。

本発明の化合物は、水又は、水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）に溶解して添加することができる。

本発明の化合物の使用量は保存中のカブリ抑制効果を生じる量であることが好ましい。一般には感光材料中に添加する場合は、銀/モル当り $10^{-6}$ モル～/モルが好ましく、より好ましくは銀/モル当り $10^{-5}$ ～ $4 \times 10^{-3}$ モルの範囲に設定する。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常水溶性銀塩（例えば硝酸銀）溶液と水溶性ハロゲン塩（例えば臭化カリウム）溶液とをゼラチンの如き水溶性高分子溶液の存在下で混合してつくられる。このハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化

成する内部潜像型のもののいずれでもよい。

ハロゲン化銀粒子形成又は物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩又はその錯塩、ロジウム塩又はその錯塩、鉄塩又は鉄錯塩などを共存させてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、化学増感を行わない、いわゆる未熟乳剤（プリミティブ乳剤）を用いることもできるが、通常は化学増感される。化学増感のためには、活性ゼラチンや銀と反応しうる硫黄を含む化合物（例えばチオ硫酸塩、チオ尿素類、メルカプト化合物、ローダニン類）を用いる硫黄増感法、還元性物質（例えば第一すず塩、アミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物）を用いる還元増感法、貴金属化合物（例えば金化合物の他、白金、イリジウム、パラジウムなどの周期律表第Ⅷ族金属の錯塩）を用いる貴金属増感法などを単独或は組み合わせて実施することができる。

本発明の感光材料の乳剤層や中間層に用いることのできる結合剤または保護コロイドとしては、

銀のほか、混合ハロゲン化銀、例えば塩臭化銀、臭化銀、塩臭化銀等を用いることができる。ハロゲン化銀の平均粒子サイズ（球状または球に近似の粒子の場合は、粒子直径、立方体粒子の場合は、稜長を粒子サイズとし、投影面積にもとづく平均で表わす）は、 $2\mu$ 以下が好ましいが、特に好ましいのは $1.5\mu$ 以下である。粒子サイズ分布は狭くても広くてもいずれでもよい。

これらのハロゲン化銀粒子の形は立方晶形、八面体、その混合晶形又は特開昭58-127921号、同58-13926号等に記載の平板状等どれでもよい。

又、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀写真乳剤を混合してもよい。更に、ハロゲン化銀粒子の結晶構造は内部まで一様なものであつても、また内部と外部が異質の層状構造をしたものや、英国特許635,841号、米国特許3,622,318号に記載されているような、いわゆるコンバージョン型のものであつてもよい。又、潜像を主として表面に形成する型のもの、粒子内部に形

ゼラチンをもちいるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、デキストラン、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンや酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

本発明の写真感光材料には、写真乳剤層その他の親水性コロイド層に無機または有機の硬膜剤を

含有してよい。例えばクロム塩(クロムミョウバン、酢酸クロムなど)、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒドなど)、N-メチロール化合物(ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントインなど)、ジオキサン誘導体(2,3-ジヒドロキシジオキサンなど)、活性ビニル化合物(1,3,5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-5-トリアジン、1,3-ビニルスルホニル-2-プロパノールなど)、活性ハロゲン化合物(2,4-ジクロル-6-ヒドロキシ-5-トリアジンなど)、ムコハロゲン酸類(ムコクロム酸、ムコフエノキシクロム酸など)、N-カルバモイルピリジニウム塩類((1-モルホリノカルボニル-3-ピリジニオ)メタンスルホナートなど)やハロアミジニウム塩類(1-(1-クロロ-1-ピリジンメチレン)ピロリジニウム-2-ナフタレンスルホナートなど)、などを単独または組み合わせて用いることができる。

これらの化合物の中では、活性ビニル化合物又

の脂肪酸エステル類、糖のアルキルエステル類などの非イオン性界面活性剤；アルキルカルボン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類などのような、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤；アミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸又はリン酸エステル類、アルキルベタイン類、アミノオキソド類などの両性界面活性剤；アルキルアミン塩類、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの複素環第4級アンモニウム塩類、及び脂肪族又は複素環を含むホスホニウム又はスルホニウム塩類などのカチオン界面活性剤を用いることができる。帯

は活性ハロゲン化合物を好ましく用いることができる。

本発明を用いて作られる感光材料の写真乳剤層または他の親水性コロイド層には塗布助剤、帯電防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止及び写真特性改良(例えば、現像促進、硬調化、増感)等種々の目的で、種々の界面活性剤を含んでもよい。

例えばサポニン(ステロイド系)、アルキレンオキサイド誘導体(例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコール縮合物、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類又はポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミン又はアミド類、シリコンのポリエチレンオキサイド付加物類)、グリシドール誘導体(例えばアルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルフェノールポリグリセリド)、多価アルコール

電防止剤としては含フッ素化合物が特に好ましく用いられる。

本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類、その他によつて分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、ステリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオ

キサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

メロシアン色素または複合メロシアン色素にはケトメチレン構造を有する核としてピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2,4-ジオン核、チアゾリジン-2,4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5〜6員異節環核を適用することができる。これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。

本発明の写真感光材料の写真乳剤層には感度上昇、コントラスト上昇、または現像促進の目的で、たとえばポリアルキレンオキシドまたはそのエーテル、エステル、アミンなどの誘導体、チオエーテル化合物、チオモルフオリン類、四級アンモニウム塩化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イ

ミダゾール誘導体、3-ピラゾリドン類等を含んでもよい。

本発明に用いる写真感光材料には、写真乳剤層その他の親水性コロイド層に寸度安定性の改良などの目的で、水不溶又は難溶性合成ポリマーの分散物を含むことができる。例えばアルキル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、スチレンなどの単独もしくは組合せ、又はこれらとアクリル酸、メタクリル酸等の組合せを単量体成分とするポリマーを用いることができる。

本発明を用いて作られた感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で水溶性染料を含有していてもよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、スチリル染料、メロシアン染料、シアニン染料及びアゾ染料が包含される。なかでもオキソノール染料；ヘミオキソノール染料及びメロシアン染料が有用である。

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の

製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、本発明の化合物以外種々の化合物を併用することができる。すなわちアゾール類〔例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブromoベンズイミダゾール類、ニトロインダゾール類、ベンゾトリアゾール類、アミノトリアゾール類など〕；メルカプト化合物類〔例えばメルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、メルカプトテトラゾール類(特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール)、メルカプトピリミジン類、メルカプトトリアジン類など〕；例えばオキサドリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類〔例えばトリアザインデン類、テトラアザインデン類、ペンタアザインデン類など〕；ベンゼンチオスルホン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸アミド等のようなカブリ防止剤または安定剤

として知られた、多くの化合物を加えることができる。

本発明の写真感光材料は色像形成カプラー、即ち、発色現像処理において芳香族ノ級アミン現像薬(例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など)との酸化カップリングによつて発色しうる化合物を含有してもよい。カプラーは分子中にバラスト基とよばれる疎水性基を有する非拡散性のもの、またはポリマー化されたものが望ましい。カプラーは、銀イオンに対し4当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。又、色補正の効果をもつカラーカプラー、あるいは現像にともなつて現像抑制剤を放出するカプラー(いわゆるDIRカプラー)を含んでもよい。又、カップリング反応の生成物が無色であつて、現像抑制剤を放出する無呈色DIRカップリング化合物を含んでもよい。

イエローカプラーとしては、例えば、米国特許第3,933,501号、同第4,022,620号、同第4,326,024号、同第4,40

1, 752号、特公昭58-10739号、英国特許第1, 425, 020号、同第1, 476, 760号等に記載のものが好ましい。

マゼンタカプラーとしては、5-ピラゾロン系及びピラゾロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第4, 310, 619号、同第4, 351, 897号、欧州特許第73, 636号、米国特許第3, 061, 432号、同第3, 725, 067号、リサーチ・ディスクロージャー№24220(1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャー№24230(1984年6月)、特開昭60-43659号、米国特許第4, 500, 630号、同第4, 540, 654号等に記載のものが特に好ましい。

シアнкаプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第4, 052, 212号、同第4, 146, 396号、同第4, 228, 233号、同第4, 296, 200号、同第2, 369, 929号、同第2, 801, 171号、同第2, 772, 162号、同

第2, 895, 826号、同第3, 772, 002号、同第3, 758, 308号、同第4, 334, 011号、同第4, 327, 173号、西独特許公開第3, 329, 729号、欧州特許第121, 365A号、米国特許第3, 446, 622号、同第4, 333, 999号、同第4, 451, 559号、同第4, 427, 767号、等に記載のものが好ましい。

発色色素の不要吸収を補正するためのカラード・カプラーは、リサーチ・ディスクロージャー№17643のVI-G項、米国特許第4, 163, 670号、特公昭57-39413号、米国特許第4, 004, 929号、同第4, 138, 258号、英国特許第1, 146, 368号に記載のものが好ましい。

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第4, 366, 237号、英国特許第2, 125, 570号、欧州特許第96, 570号、西独特許(公開)第3, 234, 533号に記載のものが好ましい。

ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第3, 451, 820号、同第4, 080, 211号、同第4, 367, 282号、英国特許第2, 102, 173号等に記載されている。

カップリングに伴つて写真的に有用な残基を放出するカプラーもまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは前述のRD17643、VI~F項に記載された特許、特開昭57-154234号、同60-184248号、同61-249052号、同61-238057号、同61-236550号、同61-240240号、同61-231553号、同61-233741号、米国特許第4, 248, 962号、同4, 477, 563号、同4, 146, 396号に記載されたものが好ましい。

現像時に、画像状造核剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、英国特許第2, 097, 140号、同第2, 131, 188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。

その他、本発明の感光材料に用いることのできるカプラーとしては、米国特許第4, 130, 427号等に記載の競争カプラー、米国特許第4, 283, 472号、同第4, 338, 393号、同第4, 310, 618号等に記載の多当量カプラー、特開昭60-185950号等に記載のDIRレドックス化合物放出カプラー、欧州特許第173, 302A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカプラー等が挙げられる。

またDIRカプラー以外に現像にともなつて現像抑制剤を放出する化合物を感光材料中に含んでもよい。これらのものとしては、例えば米国特許3, 379, 529号、同3, 620, 746号、特開昭60-233648号、同61-18946号、同61-230135号等に記載のものが好ましい。

上記カプラー等は、感光材料に求められる特性を満足するために同一層に二種類以上を併用することもできるし、同一の化合物を異なつた2層以上に添加することも、もちろん差支えない。



カプラーをハロゲン化銀乳剤層に導入するには公知の方法、例えば米国特許2,322,027号に記載の方法などが用いられる。例えばフタル酸アルキルエステル(ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど)、リン酸エステル(ジフェニルフオスフェート、トリフェニルフオスフェート、トリクレシルフオスフェート、ジオクチルブチルフオスフェート)、クエン酸エステル(例えばアセチルクエン酸トリブチル)、安息香酸エステル(例えば安息香酸オクチル)、アルキルアミド(例えばシエチラウリルアミド)、脂肪酸エステル類(例えばジブチキシエチルサクシネート、ジエチルアセレート)、トリメシン酸エステル類(例えばトリメシン酸トリブチル)など、又は沸点約30°Cないし150°Cの有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、 $\beta$ -エトキシエチルアセート、メチルセロソルブアセート等に溶解したのち、親水性コロイドに分散さ

れる。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とは混合して用いてもよい。

又、特公昭48-30494号、特公昭51-39853号、特開昭50-102334号、特開昭51-25133号、特開昭51-59943号、特願昭61-162813号、特願昭61-187996号、特願昭61-189771号、西ドイツ特許第2,830,917号、米国特許第3,619,195号に記載されている重合物による分散法も使用することができる。

カプラーがカルボン酸、スルホン酸の如き酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入される。

本発明の写真感光材料には、公知の退色防止剤を用いることができる。公知の退色防止剤としては、ハイドロキノン誘導体、没食子酸誘導体、 $p$ -アルコキシフェノール類、 $p$ -オキシフェノール誘導体及びビスフェノール類等がある。

本技術に関する感光材料には、前述の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて

種々の添加剤を用いることができる。

これらの添加剤は、より詳しくはリサーチ・デイスクロージャー61/7643(1978年12月)および61/8716(1979年11月)に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめて示した。

添加剤種類		RD/7643	RD/8716
1	化学増感剤	23頁	648頁右欄
2	感度上昇剤		同上
3	分光増感剤、 強色増感剤	23~24頁	648頁右欄~ 649頁右欄
4	増白剤	24頁	
5	かぶり防止剤 および安定剤	24~25頁	649頁右欄
6	光吸収剤、フ ィルター染料 紫外線吸収剤	25~26頁	649頁右欄~ 650頁左欄
7	ステイン防止剤	25頁右欄	650頁左~右欄
8	色相画像安定剤	25頁	
9	増白剤	26頁	651頁左欄
10	バインダー	26頁	同上
11	可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄
12	塗布助剤、 界面活性剤	26~27頁	同上
13	スタチック 防止剤	27頁	同上

本発明の感光材料の写真処理には、公知の方法のいずれをも用いることができるし処理液には公知のものを用いることができる。又、処理温度は通常、 $18^{\circ}\text{C}$ から $50^{\circ}\text{C}$ の間に選ばれるが、 $18^{\circ}\text{C}$ より低い温度または $50^{\circ}\text{C}$ をこえる温度としてもよい。目的に応じ、銀画像を形成する現像処理（黑白写真処理）、或いは、色画像を形成すべき現像処理から成るカラー写真処理のいずれをも適用することが出来る。

黑白現像液には、ジヒドロキシベンゼン類（例えばハイドロキノン）、 $\gamma$ -ピラゾリドン類（例えばノーフエニル- $\gamma$ -ピラゾリドン）、アミノフェノール類（例えばN-メチル-p-アミノフェノール）等の公知の現像主薬を単独或いは組み合わせで用いることができる。

カラー現像液は、一般に、発色現像主薬を含むアルカリ性水溶液から成る。発色現像主薬は公知の一般芳香族アミン現像剤、例えばフェニレンジアミン類（例えば4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N, N-ジ

ウム、メタ亜硫酸カリウム等の亜硫酸塩や、カルボニル亜硫酸付加物を必要に応じて添加することができる。これらのカラー現像液への添加剤は0.8~2.0g/l、好ましくは0.8~1.5g/lであり、カラー現像液の保恒性が保たれるならば、少ない方が好ましい。発色性向上のためには、亜硫酸イオンは実質的に含有しない方が好ましく、より具体的には亜硫酸ナトリウム換算で0.5g/l以下、より好ましくは0.2g/l以下である。

その他L. F. A. メソン著「フォトグラフィック・プロセッシング・ケミストリー」、フォーカルプレス刊（1966年）の226~229頁、米国特許2, 193, 015号、同2, 592, 364号、特開昭48-64933号などに記載のものを用いてもよい。

現像液はその他、アルカリ金属の亜硫酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩及びリン酸塩の如きpH緩衝剤、臭化物、沃化物及び本発明の化合物以外の有機カブリ防止剤の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含むことができる。又必要に応じて、硬

エチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N- $\beta$ -ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N- $\beta$ -ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N- $\beta$ -メタンスルホアミドエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N- $\beta$ -メトキシエチルアニリンなど）を用いることができる。

カラー現像液には、必要により任意の現像促進剤を添加することができる。しかしながら、本発明のカラー現像液は、公害性、調液性及びカブリ防止の点で、ベンジルアルコールを実質的に含有しない場合が好ましい。ここで「実質的にベンジルアルコールを含有しない」とはカラー現像液/1当たりベンジルアルコールが2ml以下を意味する。好ましくはベンジルアルコールを全く含有しない場合である。

又、カラー現像液にはその他の保恒剤として、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、メタ亜硫酸ナトリ

ウム、水軟化剤、ヒドロキシルアミンの如き保恒剤、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールの如き有機溶液、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、色形成カプラー、競争カプラー、ナトリウムボロンハイドライドの如きかぶらせ剤、ノーフエニル- $\gamma$ -ピラゾリドンの如き補助現像薬、粘性付与剤、米国特許4, 083, 723号に記載のポリカルボン酸系キレート剤、西独公開(OL5)2, 622, 950号に記載の酸化防止剤などを含んでもよい。

カラー写真処理を施した場合、発色現像後の写真感光材料は通常漂白処理される。漂白処理は、定着処理と同時にも行われてもよいし、個別に行われてもよい。漂白剤としては、例えば鉄(III)、コバルト(III)、クロム(VI)、銅(II)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロソ化合物等が用いられる。例えば、フェリシアン化物、重クロム酸塩、鉄(III)またはコバルト(III)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ニ

トリロトリ酢酸、1,3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸などのアミノポリカルボン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩；過硫酸塩、過マンガン酸塩；ニトロソフェノールなどを用いることができる。これらのうちフェリシアン化カリ、エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)ナトリウム及びエチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)アンモニウムは特に有用である。エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)錯塩は独立の漂白液においても、一浴漂白定着液においても有用である。

漂白または漂白定着液には、米国特許3,042,520号、同3,241,966号、特公昭45-8506号、特公昭45-8836号などに記載の漂白促進剤、特開昭53-65732号に記載のチオール化合物の他、種々の添加剤を加えることもできる。

水洗工程は、1槽で行なわれる場合もあるが、多くは2槽以上の多段向流水洗方式で行なわれる。水洗工程における水量は、カラー感光材料の種類、目的に応じて任意に設定できるが、例えばジャー

ジエチレントリアミン五酢酸等のキレート剤を添加することもできる。

水洗水量を節減する場合、その水量としては、通常カラー感光材料/m<sup>2</sup>当り100ml~2000mlが用いられるが、特に200ml~1000mlの範囲が色像安定性と節水効果を両立させる点で好ましく用いられる。

水洗工程におけるpHは通常5~9の範囲にある。

以下に実施例を掲げ、本発明を更に詳細に説明する。

#### 実施例-1

6モル%の灰化銀を含む灰臭化銀乳剤(ハログン化銀粒子の平均粒子サイズは0.8μm、pAg 8.5、pH 6.0)を金および硫黄増感法により最高感度まで化学増感を施した。

次いでこの乳剤を等分して下記第1表の如く本発明の化合物および比較化合物を添加し、更に硬膜剤として2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-8-トリアジン-ナトリウム塩を、塗布助剤とし

ナル・オブ・モーションピクチャー・アンド・テレビジョン・エンジニアリング第64巻248~253頁(1955年5月号)の"ウォーター・フローレンツ・イン・イマージョンウオッシング・オブ・モーションピクチャーフィルム"(Water Flow Rates in Immersion-Washing of Motion Picture Film, S.R.Goldwasser著)に記載の方法によつて算出することもできる。

水洗水量を節減する場合、バクテリアやカビの発生が問題となるが、その反応として、特願昭61-131632号明細書に記載のカルシウム、マグネシウムを低減せしめた水洗水、殺菌剤や防ばい剤、例えば、ジャーナル・オブ・アンチバクテリアル・アンド・アンフュニガル・エージェンツ(J. Antibact. Antifug. Agents) vol. 11、65、p 207~223(1983)に記載の化合物および堀口博著"抗菌防黴の化学"に記載の化合物)の添加を行なうことができる。又、硬水軟化剤として、エチレンジアミン四酢酸、

てサポニンをそれぞれ適量添加した。

これらの乳剤を下塗りを実施したポリエチレンテレフタレート(支持体)上に乾燥膜厚が5μmになるように塗布した後、乾燥して試料1~9を得た。

得られた試料の1組(A)は10°Cに設定した冷蔵庫内に、他の2組(B, C)は高温低湿下および高温高湿下に、他の1組(D)は光学楔を介してセンチメートル用の露光をした後高湿下にそれぞれ4日間放置した。

放置後、未露光の3組(A, B, C)に光学楔を介してセンチメートル用の露光をしてコダックD-72現像液で20°Cで4分間現像した。

通常の方法で、定着、水洗、乾燥せしめた後、写真感度およびカブリを測定して第1表の結果を得た。

なお、表中の感度はカブリ値+0.2の光学濃度を得るのに要する露光量の逆数の相対値で試料1の値を100として表わした。

第1表より明らかなように過酷な条件下に放置されても本発明に係る化合物は比較化合物を含有

する試料に比べてカブリを抑制し、かつ感度低下  
が少ないことがわかる。

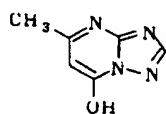
又、潜像退行も抑制していることがわかる。

第1表

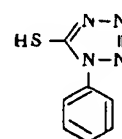
No.	化 合 物	添 加 量	10°C 冷蔵庫		30°C RH20%		30°C RH75%		露光後35°C RH75%	
		モル/モルAgX	#日間		#日間		#日間		#日間	
		( $\times 10^{-4}$ )	カブリ	感 度	カブリ	感 度	カブリ	感 度	カブリ	感 度
1	ブランク	—	0.08	100	0.22	115	0.17	68	0.08	74
2	比 較 (A)	50	0.06	100	0.20	105	0.12	78	0.06	74
3	"	100	0.06	95	0.15	98	0.10	95	0.05	79
4	" (B)	1	0.07	95	0.15	95	0.12	60	0.06	72
5	"	5	0.04	70	0.05	88	0.05	47	0.05	70
6	例示化合物-1	12	0.06	103	0.15	115	0.10	95	0.05	81
7	" -1	25	0.05	100	0.08	105	0.08	98	0.05	89
8	" -2	12	0.05	100	0.12	115	0.10	95	0.05	83
9	" -1	25	0.05	98	0.08	110	0.08	100	0.05	87

比較化合物

(A)



(B)



## 実施例-2

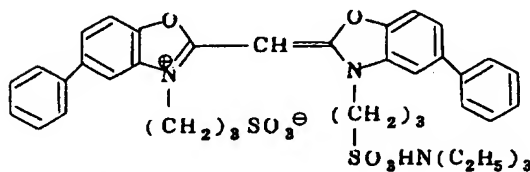
ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体の上に、第2段に示す層構成の多層カラー印画紙を作成した。

塗布液は下記の様にして調整した。

## 第一層 塗布液調整

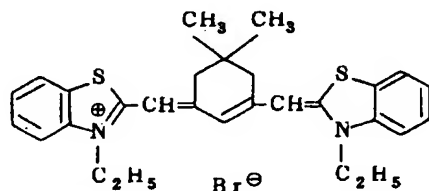
イエローカブラー(a) 9.1g及び色像安定剤(b) 4.4gに酢酸エチル27.2ml及び溶媒(c) 7.9mlを加え溶解し、この溶液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム8mlを含む10%ゼラチン水溶液/8.5mlに乳化分散させた。一万塩臭化銀乳剤(臭化銀/モル%、Ag70g/kg含有)に下記に示す青感性増感色素を塩臭化銀/モル当り $5.0 \times 10^{-4}$ モル加え青感性乳剤としたものを90g調製した。乳化分散物と乳剤とを混合溶解し第2段の組成となる様にゼラチン濃度を調節し、第1層塗布液を調製した。

第2層～第7層用塗布液も第1層塗布液と同様の方法で調製した。



(ハロゲン化銀/モル当り $7.0 \times 10^{-4}$ モル添加)

## 赤感性乳剤層



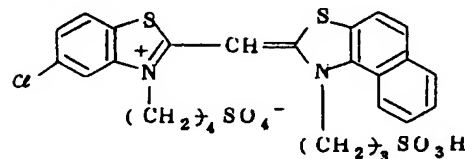
(ハロゲン化銀/モル当り $1.0 \times 10^{-4}$ モル添加)

赤感性乳剤層に対しては下記の化合物をハロゲン化銀/モル当り $2.6 \times 10^{-3}$ モル添加した。

各層のゼラチン硬化剤としては、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-8-トリアジンニナトリウム塩を用いた。

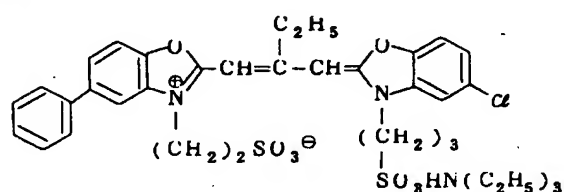
各乳剤の分光増感剤としては次のものを用いた。

## 青感性乳剤層

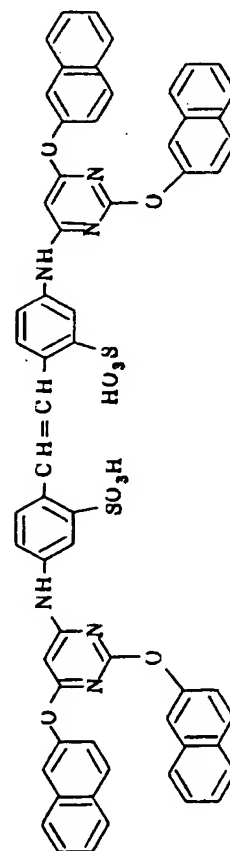


(ハロゲン化銀/モル当り $5.0 \times 10^{-4}$ モル添加)

## 緑感性乳剤層

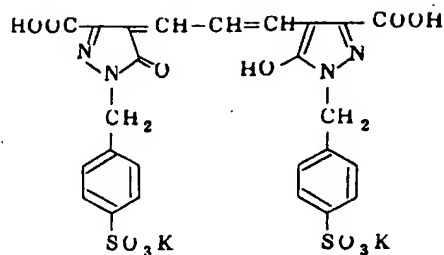


(ハロゲン化銀/モル当り $4.0 \times 10^{-4}$ モル添加)

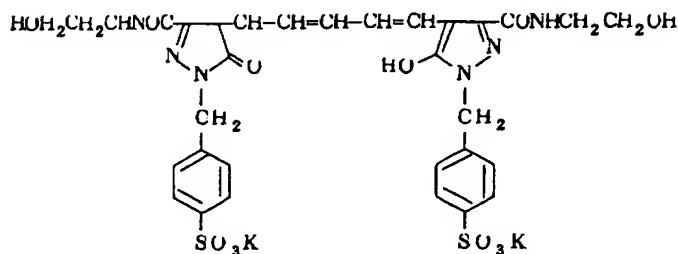


各乳剤層のイラジエーション防止染料として次の染料を用いた。

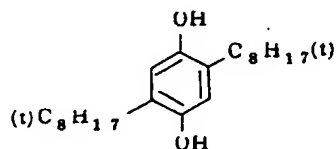
緑感性乳剤層



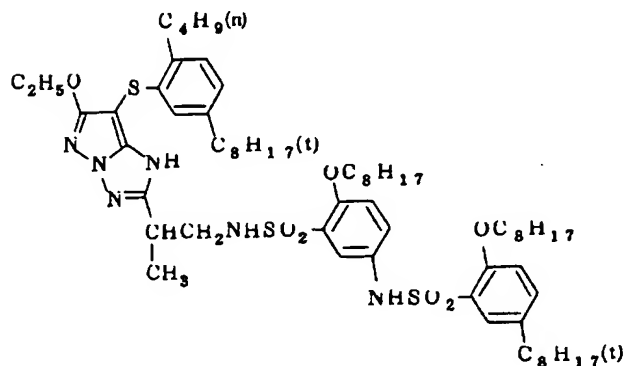
赤感性乳剤層



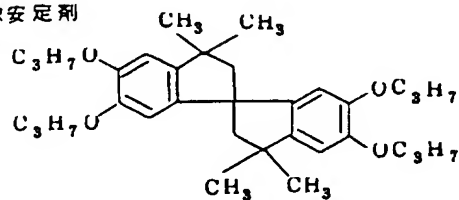
(d) 混色防止剤



(e) マゼンタカプラー

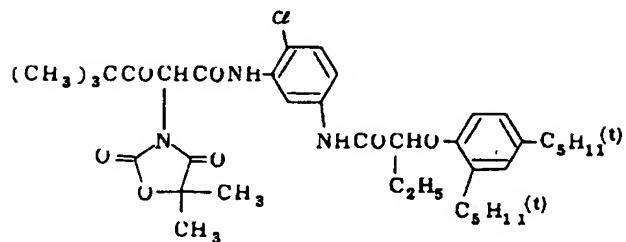


(f) 色像安定剤

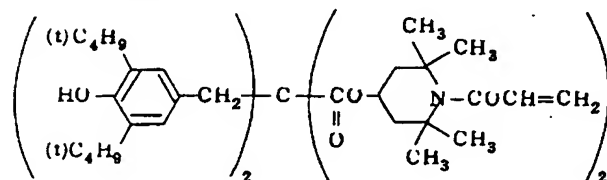


カプラーなど本実施例に用いた化合物の構造式は下記の通りである。

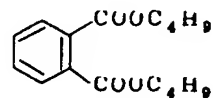
(a) イエローカプラー



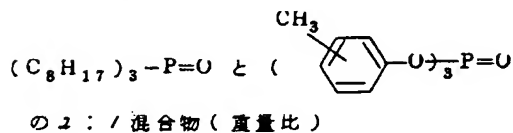
(b) 色像安定剤



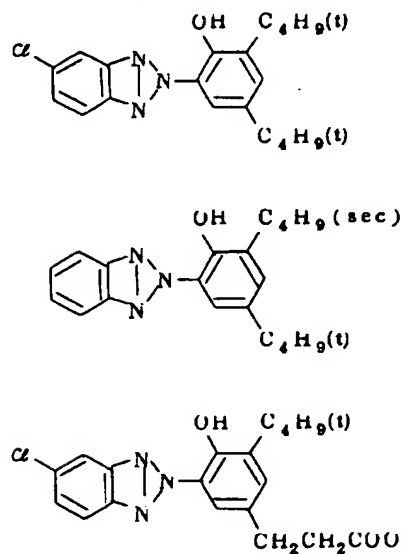
(c) 溶媒



(g) 溶媒

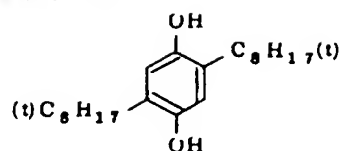


(h) 紫外線吸収剤

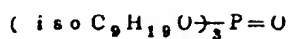


の 1 : 5 : 3 混合物 (モル比)

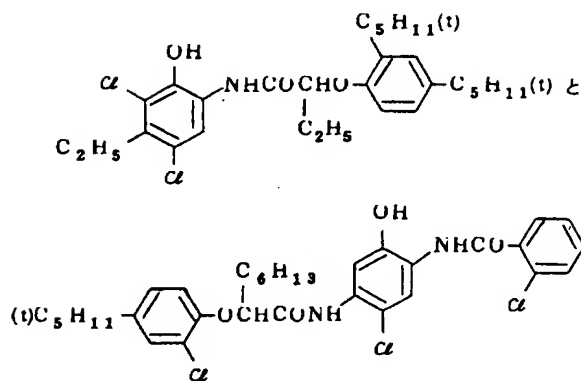
(i) 混色防止剤



(j) 溶媒

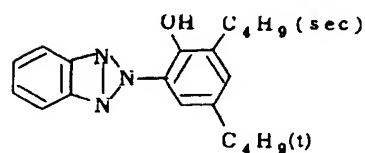
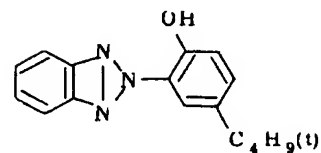
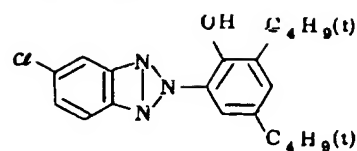


(k) シアンカブラー



0/1/1 混合物 (モル比)

(l) 色像安定剤



0/1/3 混合物 (モル比)

(m) 溶媒

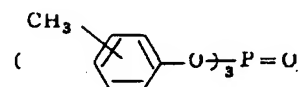


表 1

層	主 成 分	使用量
第 7 層 (保護層)	ゼラチン ポリビニルアルコールのグリセリン共重合体 (変性度 7%)	1.33g/m <sup>2</sup> 0.17g
第 6 層 (紫外線吸収剤)	ゼラチン 紫外線吸収剤 (h) 溶媒 (j)	0.34g/m <sup>2</sup> 0.21g 0.09cc/m <sup>2</sup>
第 5 層 (赤感層)	塩化銀乳剤 (臭化銀 0.5 モル%) 銀: ゼラチン シアンカブラー (k) 色像安定剤 (l) 溶媒 (m)	0.26g/m <sup>2</sup> 0.98g 0.38g 0.17g 0.23cc/m <sup>2</sup>
第 4 層 (紫外線吸収剤)	ゼラチン 紫外線吸収剤 (h) 混色防止剤 (i) 溶媒 (j)	1.60g/m <sup>2</sup> 0.62g 0.05g 0.26cc/m <sup>2</sup>
第 3 層 (緑感層)	塩化銀乳剤 (臭化銀 0.5 モル%) 銀: ゼラチン マゼンタカブラー (e) 色像安定剤 (f) 溶媒 (g)	0.16g/m <sup>2</sup> 1.80g 0.48g 0.20g 0.68cc/m <sup>2</sup>
第 2 層 (混色防止層)	ゼラチン 混色防止剤 (d)	0.99g/m <sup>2</sup> 0.08g
第 1 層 (青感層)	塩化銀乳剤 (臭化銀 0.5 モル%) 銀: ゼラチン イエローカブラー (a) 色像安定剤 (b) 溶媒 (c)	0.30g/m <sup>2</sup> 1.86g 0.82g 0.19g 0.34cc/m <sup>2</sup>
支持体	ポリエチレンラミネート紙 (第 1 層側のポリエチレンに白色顔料 (TiO <sub>2</sub> ) と青味染料 (群青) を含む)	

前記ハロゲン化銀乳剤層である第3層及び第5層にはいずれも増感色素を添加した後公知の安定剤として4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,5a,7-テトラアザインデンをハロゲン化銀1モル当たり $1.50 \times 10^{-4}$ モル及び1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀1モル当たり、 $1.5 \times 10^{-4}$ モル添加して安定化したものである。

次の第1層(青感層)にはイエローカプラー(a)を添加する前に、比較化合物及び本発明化合物を下記第2表の如く添加してから調整して塗布した。

得られた多層カラー感光材料を実施例1と同様に保存性試験のための高温高湿下処理を行った後、通常のウェッジ露光をした後下記のカラー処理を行った。

処理工程	温度	時間
カラー現像	35 °C	45秒
漂白定着	35 °C	45秒
リンス1	35 °C	20秒

スチルベン系)	3.0g
水を加えて	1000 ml
pH	10.05

#### 漂白定着液

EDTA Fe(III) NH <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	60 g
EDTA · 2Na · 2H <sub>2</sub> O	4 g
チオ硫酸アンモニウム(70%)	120 ml
亜硫酸ナトリウム	16 g
氷酢酸	7 g
水を加えて	1000 ml
pH	5.5

#### リンス液

ホルマリン(37%)	0.1 ml
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸(60%)	1.6 ml
塩化ビスマス	0.35g
アンモニア水(26%)	2.5 ml
ニトリロ三酢酸 · 3Na	1.0g

リンス2	35 °C	20秒
リンス3	35 °C	20秒
乾燥	80 °C	60秒

リンスはリンス3からリンス1への3タンク向流水洗とした。用いた各処理液は以下の通りである。

#### カラー現像液

ヒドロキシルアミン	0.04モル
ベンジルアルコール	15 ml
ジエチレングリコール	10 ml
亜硫酸ナトリウム	0.2g
炭酸カリウム	30 g
EDTA · 2Na	1 g
塩化ナトリウム	1.5g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-(メタン スルホンアミド)エチル)- p-フェニレンジアミン硫酸 塩	5.0g
増白剤(4,4'-ジアミノ	

EDTA · 4H <sub>2</sub> O	0.5g
亜硫酸ナトリウム	1.0g
5-クロロ-2-メチル-4- イソチアゾリン-3-オン	50 mg
水を加えて	1000 ml

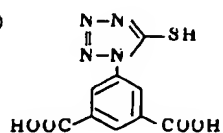
第3表は青感層に及ぼす保存試験の結果を示したもので、この結果からも本発明に係る化合物が経時による写真特性の劣化がなく減感性の少ないカブリ防止効果を示すことがわかる。



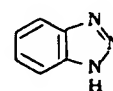
第3表

試料名	化 合 物	添 加 量 モル/モルAgX ( $\times 10^{-4}$ )	保 存 性 (青感層)					
			5°C冷蔵庫 7日		50°C 20%RH 7日		50°C 70%RH 7日	
			カブリ	感 度	カブリ	感 度	カブリ	感 度
10	ブ ラ ン ク	—	0.35	100	0.47	120	0.38	85
11	比較化合物 (C)	10	0.32	96	0.42	120	0.35	92
12	"	25	0.20	92	0.33	110	0.29	89
13	" (D)	10	0.30	98	0.32	105	0.32	90
14	"	25	0.25	85	0.28	92	0.30	85
15	例示化合物 - 1	12.5	0.24	100	0.29	112	0.25	100
16	"	25	0.20	98	0.22	108	0.20	97
17	例示化合物 - 2	12.5	0.26	98	0.28	101	0.27	99
18	"	25	0.18	94	0.20	98	0.21	95
19	例示化合物 - 8	25	0.20	96	0.20	105	0.21	100

比較化合物 (C)



比較化合物 (D)



## (発明の効果)

以上の実施例からも明らかなように本発明によれば苛酷な保存条件下に置かれても、カブリの発生、あるいは、感度などの低下のないハロゲン化銀写真感光材料が得られ、好ましい感光材料を提供することができる。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社